Untersuchungen über den Einfluß des Trägerwerkstoffes auf die thermische Elektronenemission von Oxydkathoden

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

WERNER LIEBOLD

aus Stumsdorf (Kr. Bitterfeld)

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1940
Tag der Promotion: 24. Februar 1941

N 80

Referenten: Prof. Dr. Chr. G e r t h s e n

Prof. Dr. M. v. L a u e

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung

Aufgabenstellung und frühere Arbeiten 1

II. Die Untersuchungsmethode 2

A. Die grundsätzliche Aufgabe 2

B. Die verwendeten Röhren 2

1. Trägerwerkstoffe und Oxydschicht 2

2. Röhrenaufbau und Pumpen der Röhren 3

C. Die Aktivierung der Kathoden 4

D. Die Bestimmung der Emissions-Temperaturabhängigkeit 4

E. Sonstige Untersuchungen 5

III. Untersuchungsergebnisse und ihre Deutung 6

A. Lineare Beziehung zwischen den Richardsonkonstanten und Bestimmung der effektiven Austrittsarbeit 6

B. Besprechung der Ergebnisse 7

1. Ni, Cu, Au, Pd und Pt 9

2. Cr, Fe, Mo, Ta, W und Zr 11

C. Austrittsarbeit, Verbrennungswärme und Dissoziationsdruck 14

Zusammenfassung 17

Schrifttum 19

Abbildungen 21

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550802_0142

I. Einleitung

Aufgabenstellung und frühere Arbeiten

Wehnelt [1] +) hat als erster an Erdalkalioxyden die bemerkenswerte Erscheinung festgestellt, daß gewisse Halbleiter Elektronenmengen zum Austritt bringen können, wie sie bei gleicher Temperatur bei Metallen niemals ausgesandt werden. Das wesentliche Merkmal derartiger "Oxydkathoden" ist das Vorhandensein eines als Grundstoff dienenden Oxydkristallgitters, in das geringe Mengen des eigenen oder eines fremden Erdalkalimetalles als "Aktivatoren" eingebaut sind, deren Elektronen dann in einer noch nicht restlos geklärten Art und Weise abgespalten werden. Der notwendige Ladungsausgleich wird dabei durch ein Metall als Träger der Oxydschicht bewirkt. Was den Einfluß der Schicht anbetrifft, so liegen darüber eine Reihe von Untersuchungen vor, aus denen hervorgeht, daß die Emissionsfähigkeit von der Struktur des Grundkristallgitters [2] und bei gegebener Gitteranordnung von der Menge des überschüssigen Erdalkalimetalls [3] abhängt. Über die Rolle des Trägers dagegen herrscht noch Unklarheit. Während nämlich früher die Auffassung vertreten wurde, daß der Träger nur dem Ladungsausgleich dient, scheint aus einigen neueren Arbeiten hervorzugehen, daß er darüber hinaus auch noch einen Einfluß auf die Emission ausübt.

So fand Deininger [4] mit Hilfe der Richardsonschen Geraden Gleichheit der Elektronenaustrittsarbeit bei Kathoden mit CaO-Schicht, gleichgültig, ob der Träger aus Platin, Kohle, Tantal oder Nickel bestand. Allerdings wird man diesem Ergebnis kein sehr großes Gewicht beilegen dürfen, weil wegen mangelhaften Vakuums die Kathoden wahrscheinlich nur sehr unvollkommen aktiviert waren. Von diesem Einwand frei sind neuere Arbeiten, in denen eine merkliche Abhängigkeit der Emission vom Träger festgestellt wird. So konnte Lowry [5] zeigen, daß bei gleicher Temperatur eine Oxydschicht auf einem Träger aus Konelmetall (70 - 72 % Ni, 18 - 19,5 % Co, 7 - 8 % Fe, 2,8 - 3 % Ti) [6] eine höhere Emission besitzt als die gleiche Schicht auf einem Träger aus 90 % Platin und 10 % Iridium. Es liegt nahe, mit de Boer [7] anzunehmen, daß bei der Benutzung von Konel ein Teil des Erdalkalioxyds durch das Eisen und das Titan des Trägermetalls reduziert wird, bei der Verwendung von Pt-Ir dagegen nicht. Ein sicherer Beweis für diese Annahme sind aber die Lowryschen Meßergebnisse nicht, da auch bei Pt-Ir eine Aktivierung durch reines Glühen, d.h. eine Reduktion des Oxydes, beobachtet wurde. Weiterhin fand Beese [8] bei einem Träger aus Ni + 0,15 % Ba höhere Emissionswerte als bei reinem Nickel, und schließlich stellte auch Benjamin [9] durch Untersuchungen an Oxydkathoden mit Trägern aus Ni-Legierungen eine Beeinflussung der Emission durch den Träger fest. Zur Klärung der gefundenen Emissionsunterschiede führt Benjamin die unterschiedliche reduzierende Wirkung der Legierungskomponenten auf das Erdalkalioxyd an, und zwar soll nach seiner Meinung um so mehr Erdalkalimetall frei gemacht werden und die Emission daher umso größer sein, je größer die Bildungswärmen der Oxyde der Legierungskomponenten sind. Indessen ist dieser Zusammenhang durchaus nicht eindeutig,

+) Die Zahlen beziehen sich auf das Schrifttumsverzeichnis auf Seite 19/20.

denn obwohl z. B. die Verbrennungswärmen von Mangan und Eisen erheblich über derjenigen von Nickel liegen, fand Benjamin bei Legierungen dieser Metalle mit Nickel niedrigere Emissionswerte als bei reinem Nickel. Benjamin versuchte, diese Unstimmigkeit durch Verunreinigung des Nickels zu erklären. Dieser Erklärungsversuch kann jedoch nicht als befriedigend angesehen werden, weil gerade dieses Nickel mit all seinen Verunreinigungen als Grundmetall für alle von Benjamin untersuchten Legierungen verwendet worden war.

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, daß trotz einigen sich aus dem Vergleich dieser Arbeiten ergebenden Widersprüchen ein merklicher Einfluß des Trägermetalls auf die Emission vorhanden ist, daß jedoch die bisher vorliegenden Arbeiten noch nicht ausreichen, um sich ein klares Bild von diesem Einfluß machen zu können. Aufgabe der vorliegenden Arbeit soll es daher sein, diesen Einfluß an einer größeren Zahl von Trägermetallen mit möglichst verschiedenen Eigenschaften zu untersuchen und festzustellen, ob und wie der Träger die Menge und den Einbau des Erdalkalimetallüberschusses beeinflußt. Die Untersuchung wurde auf Oxydkathoden beschränkt, deren Emissionsschicht durch Zersetzung der Karbonate im Vakuum hergestellt wurde. Bei anders hergestellten Oxydkathoden, beispielsweise solchen, deren Oxyde durch Vakuumdestillation des Erdalkalimetalls und dessen nachträgliche Oxydation erhalten werden, können möglicherweise andere Erscheinungen auftreten.

II. Die Untersuchungsmethode

A. Die grundsätzliche Aufgabe

Grundsätzlich sind zur Lösung der gestellten Aufgabe die Emissionswerte von Kathoden mit verschiedenen Trägerwerkstoffen, jedoch gleicher Zusammensetzung der Oxydschicht bei einer Reihe von Temperaturen zu bestimmen und miteinander zu vergleichen. Dabei müssen natürlich alle übrigen die Emission einer Oxydkathode beeinflussenden Faktoren soweit wie möglich gleich gehalten werden. Die zu diesem Zweck im einzelnen angewandten Maßnahmen sollen zunächst besprochen werden.

B. Die verwendeten Röhren

1. Trägerwerkstoffe und Oxydschicht

Aus der Fülle der möglichen Trägerwerkstoffe wurden im wesentlichen nur reine Metalle ausgewählt, da zu erwarten war, daß bei ihnen die Verhältnisse leichter zu übersehen sein würden als bei Legierungen. Es wurden mit Rücksicht auf genügend hohe Schmelzpunkte und leichte Verarbeitbarkeit Au, Cr, Cu, Fe, Ni, Mo, Pd, Pt, Ta, W und Zr verwendet.

Naturgemäß wurde für größte Reinheit der Metalle Sorge getragen. Hülsen aus chemisch reinem Gold und physikalisch reinem Platin und Palladium erhielt ich von der W. C. Heraeus G.m.b.H. Die Chromhülsen fertigte die Fa. Siemens & Halske an, indem sie auf elektrolytischem Wege Hülsen aus Carbonylnickel mit einer etwa 50 μ starken Chromschicht versah (vgl. Bild (3) auf Tafel IV).

Die Hülsen aus Nickel wurden aus Carbonylnickel hergestellt. Alle übrigen Werkstoffe waren ebenfalls so rein wie möglich, und es wurde sorgfältig darauf geachtet, daß bei der Verarbeitung keine Verunreinigungen durch fremde Metalle auftraten.

Mit Ausnahme von Tantal und Zirkon, die als Bänder verwendet werden mußten, konnten aus allen übrigen Metallen Hülsen angefertigt werden.

Die Emissionsschicht bestand aus einem Gemisch von $BaCO_3$, $SrCO_3$ und $CaCO_3$ üblicher Zusammensetzung [10]. Das Anrühren dieses Gemisches erfolgte im allgemeinen mit einem Kollodium als Bindemittel enthaltenden organischen Lösungsmittel. Außerdem wurde, um den Einfluß des Anrührmittels kennenzulernen, bei einigen Trägern noch eine mit aqua dest. angerührte Paste verwendet.

Die Schichtdicken wurden so gewählt, daß die auf die Oberflächeneinheit des Trägers bezogenen Mengen der Oxyde bei beiden Pasten die gleichen waren, und betrugen bei der Wasserpaste (in Zukunft mit W bezeichnet) 40 μ und bei der Kollodiumpaste (in Zukunft mit F bezeichnet) 60 μ. Zusätzlich wurde bei einigen Trägern zur Feststellung des Schichtdickeneinflusses noch eine Schicht von 150 μ Stärke verwendet. Bei der Herstellung der Schicht wurde für möglichst gleiche Rauhigkeit der Oberfläche Sorge getragen.

Im folgenden wird eine Bezeichnungsweise benutzt, bei der an erster Stelle das Trägermetall, an zweiter die Art der Paste und an dritter die Schichtdicke steht, so daß Au F 150 eine Kathode mit einer Goldunterlage und einer aus Kollodiumpaste bestehenden Schicht von 150 μ Dicke bedeutet.

2. Röhrenaufbau und Pumpen der Röhren

Die Messungen wurden an Zweipolröhren, wie sie Abb. 1 a für mittelbar und Abb. 1 b für unmittelbar geheizte Kathoden (Ta- und Zr-Bänder) zeigen, vorgenommen. Der Einfluß der Abkühlungsenden wurde in bekannter Weise mittels dreiteiliger Anoden ausgeschaltet, und es wurde durch geeignete Wahl der Steigung der Heizwendeln bei den mittelbar geheizten Kathodenhülsen bzw. durch hinreichende Länge bei den Kathodenbändern für eine ausreichend gleichmäßige Temperatur auf dem Kathodenteil Sorge getragen, der der Meßanode gegenüberstand.

Großer Wert wurde auf eine genügend hohe Isolation zwischen den Anoden und der Kathode gelegt, da dies für die Temperaturmessung mittels des Anlaufstromes (s. Abschn. II, D) von großer Wichtigkeit ist. Insbesondere wurden deswegen die Elektroden mittels zweckmäßig ausgebildeter Glimmerbrücken gehaltert und die Füße durch Glimmerblenden vor dem Bedampfen mit dem Getterwerkstoff geschützt.

Die in Weichglaskolben eingeschmolzenen Aufbauten wurden auf das sorgfältigste nach dem heutigen Stand der Hochvakuumtechnik gepumpt, die Karbonate durch Glühen bei 950 - 1000 °C restlos in Oxyde umgewandelt und die Anoden durch Glühen mittels Hochfrequenz bei etwa 850 °C so entgast, daß ein 300 cm Mac Leod Klebevakuum anzeigte. Zum Schluß des Pumpens wurde zur Getterung Barium verdampft und die noch warme Röhre abgezogen.

C. Die Aktivierung der Kathoden

Zur Erzielung der höchsten Emission wurden die Kathoden nach dem Pumpen der Röhren einer Aktivierungsbehandlung unterworfen. Da diese erfahrungsgemäß eine Funktion der Behandlungszeit und der Behandlungstemperatur ist und da bei Nickelkernkathoden im allgemeinen schon eine reine Glühaktivierung die höchste Emission liefert, wurde bei allen Kathoden bei festgehaltener Behandlungszeit (150 min) die günstigste Glühtemperatur bestimmt.

Zur Ermittlung der Temperatur wurde die mittels eines Mikropyrometers gemessene schwarze Temperatur mit Hilfe eines Teilstrahlungsvermögens von 25 % auf wahre Temperatur umgerechnet. Einige Kontrollversuche an Kathoden mit verschiedenen Trägerwerkstoffen, bei denen außer der schwarzen auch noch mit Hilfe der Anlaufstrommethode die wahre Temperatur gemessen wurde, zeigten nämlich, daß das Teilstrahlungsvermögen von 25 % für alle hier verwendeten Kathoden zugrundegelegt werden konnte, da es sich unabhängig vom Träger bei den Aktivierungstemperaturen, die zwischen 950 und 1100 °C lagen, dem Werte 25 % näherte.

Zur Bestimmung der günstigsten Glühtemperatur wurden von jeder Kathodenart je vier Röhren bei gleicher Kathodentemperatur geglüht und dabei der Sättigungsstrom bei 200 Volt Anodenspannung und etwa 700 °K Kathodentemperatur zu verschiedenen Zeiten gemessen. Die so gewonnenen Werte wurden graphisch aufgetragen und gemittelt. Die Meßtemperatur von nur etwa 700 °K war so gewählt worden, damit einwandfrei die Sättigung des Emissionsstromes vorhanden war. Dieselben Messungen wurden bei der gleichen Kathodenart mit weiteren Gruppen von je vier Röhren bei verschiedenen Aktivierungstemperaturen ausgeführt und sodann die Mittelwerte bei 150 min Behandlungszeit über der Temperatur aufgetragen, wie beispielsweise Abb. 2 zeigt. Aus dieser Darstellung wurde dann die günstigste Aktivierungstemperatur entnommen.

Im Anschluß an diese Glühaktivierung wurde noch bei der gleichen Temperatur eine Behandlung mit einer Emissionsbelastung von etwa 50 mA/cm^2 ("Formierung") vorgenommen, um einmal den Einfluß des Stromdurchganges durch die Emissionspaste festzustellen und dann die Konstanz des Sättigungsstromes zu erhöhen. Bei den Röhren, die mit der günstigsten Glühtemperatur behandelt worden waren, wurde sodann versucht, durch schrittweises Senken der Temperatur oder des Formierstromes oder durch beides eine weitere Steigerung der Emission zu erzielen. Blieb hierbei schließlich die Emission mehrere Messungen hintereinander innerhalb der Streugrenzen konstant, so wurde an der betreffenden Röhrengruppe die Abhängigkeit der Emission von der Temperatur ermittelt.

D. Die Bestimmung der Emissions-Temperaturabhängigkeit

Die Messung der Emission mußte bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen vorgenommen werden, da einmal vermieden werden mußte, daß sich die Emission während der Messung änderte, und da bekanntlich bei Oxydkathoden der Übergang vom Sättigungs- zum Anlaufstrom nur bei tiefen Temperaturen scharf hervortritt [11].

Zur Messung dieser tiefen Temperaturen wurde als die brauchbarste Methode diejenige des Anlaufstromes verwendet, die ausführ-

lich von Heinze und Haß [12] beschrieben worden ist. Bei der Anwendung dieser Methode wurde das Kontaktpotential nach dem Schnittpunktverfahren [13] bestimmt und die durch Verwendung einer zylindrischen statt einer ebenen Anordnung entstehende Temperaturabweichung durch eine entsprechende Korrektion berücksichtigt. Die Meßanordnung war die gleiche wie die von Heinze und Wagener [13]. Zu erwähnen ist nur noch, daß alle Kathoden mit Ausnahme der Tantal- und Zirkonbänder mit Gleichstrom geheizt wurden, da es sich um Aequipotentialkathoden handelte. Bei den direkt geheizten Kathoden aus Tantal und Zirkon wurde jedoch, um den störenden Spannungsabfall längs des Heizfadens auszuschalten, ein elektrischer Unterbrecher bekannter Form benutzt.

Zur Bestimmung der Emission wurde der Sättigungsstrom bei Anodenspannungen U_A zwischen 20 und 30 Volt gemessen, logarithmisch über $\sqrt{U_A}$ aufgetragen und geradlinig auf das Feld Null extrapoliert. Dieser Anodenspannungsbereich war deshalb gewählt worden, weil bei noch höheren Spannungen manche Kathoden nur unvollkommen konstant waren. Der Kennlinienknick lag hierbei noch hinreichend weit unterhalb dieses Spannungsbereiches.

Da bei Oxydkathoden der Sättigungsstrom nicht die Schottkysche Beziehung, nach welcher der Logarithmus des Sättigungsstromes linear von $\sqrt{U_A}$ abhängig ist, erfüllt (vgl. Abb. 3), ist die so bestimmte Emission i_s^0 nur ein Näherungswert. Da jedoch alle in dieser Arbeit gemessenen Sättigungsstromkennlinien den gleichen Verlauf hatten wie diejenigen der Abb. 3, so erkennt man, daß alle Emissionswerte, wenn überhaupt, so nur um ein und denselben Faktor fehlerhaft bestimmt worden sind. Bei Vergleichung verschiedener Emissions-Temperaturabhängigkeiten können daher keine unrichtigen Schlußfolgerungen gezogen werden.

Derartige Emissions- und Temperaturbestimmungen wurden an jeder Kathode bei drei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Jede Kennlinie wurde dabei dreimal mit fallender und steigender Anodenspannung gemessen. Bei jeder Temperatur wurde die Kathode erst 20 min gebrannt, bevor Anodenspannung angelegt wurde, um einen vollkommenen Temperaturausgleich zu ermöglichen. Die Einzelwerte für Temperatur und Emission wurden gemittelt und graphisch aufgetragen (Abb. 4, links). Die so erhaltenen Emissions-Temperaturabhängigkeiten wurden ebenfalls gemittelt und auf eine Oberfläche von 1 cm^2 umgerechnet (Abb. 4, rechts). Bei der Kennzeichnung der Mittelkurven ist der mittlere quadratische Fehler, der bei allen Kathodenarten auf die Temperatur bezogen etwa 1 % betrug, eingetragen.

E. Sonstige Untersuchungen

Zur Deutung der Meßresultate erwies es sich als notwendig, sämtliche Kathodenarten nach der Behandlung eingehenden mikroskopischen und chemischen Untersuchungen zu unterziehen, um Veränderungen der Pastenoberflächen, die Bildung von Zwischenschichten und den Angriff des Kernwerkstoffes festzustellen. Von einzelnen Kathoden, die Besonderheiten irgendwelcher Art aufwiesen, wurden Mikroaufnahmen angefertigt. Einige darüber hinausgehende Untersuchungen an einzelnen Trägern werden dort beschrieben, wo ihre Ergebnisse benötigt werden.

III. Untersuchungsergebnisse und ihre Deutung

A. Lineare Beziehung zwischen den Richardsonkonstanten und Bestimmung der effektiven Austrittsarbeit

Bei den Messungen zeigte es sich, daß die Emissions-Temperaturabhängigkeiten in allen Fällen nur geringe Neigungsunterschiede aufwiesen. Diese angenäherte Parallelität der Kennlinien war durchaus nicht von vornherein zu erwarten, denn die in der auch für Oxydkathoden gültigen Emissionsgleichung

$$i_s^{\,o} = (A \cdot O) \cdot T^2 \, e^{-\frac{\varphi \, 11600}{T}} \qquad (1)$$

auftretenden Richardsonkonstanten (A O) und φ [+)] konnten zunächst vollkommen willkürlich und unabhängig voneinander angenommen werden. Es ist daher zu vermuten, daß die beiden Konstanten (A O) und φ bei allen hier untersuchten Kathoden miteinander verknüpft sind.

Zur Nachprüfung dieser Vermutung wurden mittels Gleichung (1) durch Auftragung der Logarithmen der Emissionswerte über der reziproken Temperatur nach der bekannten Methode der "Richardsonschen Geraden" die Richardsonkonstanten bestimmt und die in Tabelle 1 wiedergegebenen Werte gefunden.

T a b e l l e 1

	W 40		F 60		F 150	
Träger	φ	log (AO)	φ	log (AO)	φ	log (AO)
Au (gegl.)	0,97	-3,81	1,55	0,37	-	-
Cr	-	-	1,08	-1,52	1,09	-0,31
Cu	1,06	-0,70	1,01	-0,91	1,05	-1,15
Fe	-	-	1,67	1,01	1,55	0,73
Ni	0,90	-1,98	0,90	-1,77	0,89	-1,48
Mo	1,42	1,36	1,03	-1,15	1,13	-0,75
Pd	1,03	-1,02	1,23	0,88	-	-
Pt	1,32	0,83	1,12	0,01	-	-
W	1,05	-1,11	0,86	-2,18	1,18	0,81
Ta	-	-	1,16	-0,50	-	-
Zr	-	-	1,31	0,64	-	-

Diese Werte sind zwar wegen der bei Oxydkathoden vorhandenen Temperaturabhängigkeit [15)] von φ und (AO) nur der Temperatur Null, nicht aber der Meßtemperatur zuzuordnen, so daß sie nicht ohne weiteres eindeutig die Emissionsfähigkeiten der verschiedenen Kathoden kennzeichnen; jedoch läßt die Abb. 5, in der eine Anzahl experimentell gefundener und die zugehörigen, mit Hilfe von Gleichung (1) berechneten Emissions-Temperaturabhängigkeiten wiedergegeben sind, erkennen, daß diese Gleichung mit den konstanten

+) O bedeutet in dieser Gleichung die emittierende Oberfläche, φ die Austrittsarbeit, und A kann nach neueren Anschauungen [14)] wie bei Metallen gleich 120 Amp/cm^2 Grad^2 gesetzt werden.

Werten der Tabelle 1 die Meßergebnisse mit recht guter Näherung wiedergibt, denn die berechneten Kennlinien liegen stets innerhalb der mittleren quadratischen Streufehler ($\geq \pm 6\ ^{o}K$) der experimentell bestimmten. In allen Fällen ist jedoch die experimentell gefundene Kurve etwas stärker gekrümmt als die berechnete. Daß diese Abweichungen nicht rein zufälliger Art waren, wurde dadurch bewiesen, daß sie bei der gleichen Kathodenart in gleichem Sinn und Maß auftraten, wenn die Serie ein zweites Mal gemessen wurde.

Um nun trotz dieser Abweichungen ein eindeutiges Maß für die Emissionsfähigkeit der verschiedenen Kathoden zu erhalten, wurden die Richardsonkonstanten für kleine Teilstücke der experimentell bestimmten Kurven ermittelt und die so gefundenen Werte gegeneinander aufgetragen. Es ergab sich, wie Abb. 6 zeigt, eine lineare Beziehung von der Form

$$\psi = a \log (A\,O) + b.$$

Darüber hinaus besaßen alle diese Geraden einen gemeinsamen Schnittpunkt, so daß sich

$$\psi = a\,(\log (AO) + 11{,}2) - 0{,}15 \quad (2)$$

ergab.

Diese Gleichung gestattet es nun, die zwischen verschiedenen Trägern bestehenden Emissionsunterschiede durch eine einzige Größe zu charakterisieren. Man könnte dazu z.B. die Neigung a der Geraden (2) wählen. Ebenso gut kann man aber auch eine derartige Größe dadurch gewinnen, daß man die Geradenschar (2) mit einer Parallelen zur ψ-Achse zum Schnitt bringt. Dieser Weg möge hier beschritten werden. Die Lage einer solchen Parallelen ist naturgemäß willkürlich; beachtet man aber, daß aus Kontaktpotentialmessungen [13], bei denen eine Extrapolation der Richardsonkonstanten auf $T = 0$ vermieden wird, unter Verwendung von $A = 120$ $Amp/cm^2\ Grad^2$ für O ein Mittelwert von etwa 1 cm^2 pro cm^2 geometrischer Oberfläche gefunden wurde, so erscheint es zweckmäßig, als die erwähnte Parallele zur ψ-Achse die Gerade $\log (AO) = \log (120.1)$ zu wählen. Auf diese Weise gewinnt man rein formal gewisse ψ-Werte, die im folgenden zur Unterscheidung von den aus der Richardsonschen Geraden gewonnenen Größen ψ mit φ bezeichnet werden mögen.

Die Bedeutung dieser Größe φ liegt darin, daß sie im Gegensatz zu ψ in den hier gewählten Meßbereichen ebenso eindeutig die Emissionsfähigkeit einer Oxydkathode von einem cm^2 geometrischer Oberfläche zu kennzeichnen gestattet wie nach der Richardsonschen Gleichung die Austrittsarbeit ψ für ein reines Metall von 1 cm^2 emittierender Oberfläche. Die Größe φ möge daher im folgenden die "effektive Austrittsarbeit" oder auch einfach die "Austrittsarbeit" genannt werden. Ihre Werte für die verschiedenen Kathoden sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

B. Besprechung der Ergebnisse

Die auf die soeben geschilderte Weise erhaltenen Austrittsarbeitswerte φ sind in Abhängigkeit vom Trägerwerkstoff in Abb. 7 wiedergegeben. Dieser Darstellung entnimmt man, daß der

Tabelle 2

Schichtdicke	W 40	F 60	F 150
Träger	φ Volt	φ Volt	φ Volt
Au (gegl.)	1,89	1,81	-
Cr	-	1,54	1,36
Cu	1,39	1,34	1,43
Fe	-	1,83	1,74
Ni	1,35	1,32	1,27
Mo	1,52	1,40	1,47
Pd	1,38	1,37	-
Pt	1,46	1,37	-
W	1,42	1,36	1,32
Ta	-	1,48	-
Zr	-	1,48	-

φ-Wert in allen untersuchten Fällen für die W 40-Schicht höher liegt als für die F 60-Schicht. Als Ursache der danach bei Wasserpaste geringeren Emission gegenüber der Kollodiumpaste kann wegen der gleichen Erdalkalioxydmenge ein Unterschied in der Größe der emittierenden Oberfläche angesehen werden. Eine gute Stütze hierfür ergab die mikroskopische Untersuchung der Pastenoberfläche (vgl. die Bilder (1), (2), (4) und (6) auf Tafel I). Hierbei wurde nämlich deutlich eine stärkere Oberflächenrauhigkeit bei der F-Paste als bei der W-Paste festgestellt.

Zur Deutung der bei den verschiedenen Trägern auftretenden Austrittsarbeitsunterschiede bleibt zunächst, da irgendwelche Unterschiede in der Beschaffenheit der Schichtoberfläche, die mit Sicherheit auf verschieden große emittierende Oberflächen hingewiesen hätten, nicht festzustellen waren, nur die Annahme eines verschieden großen Erdalkalimetallüberschusses bei den verschiedenen Trägern übrig. Es liegt nahe, solche Verschiedenheiten auf die verschieden starke reduzierende Wirkung des Trägers zurückzuführen, da bei Nickelkernkathoden eine solche reduzierende Wirkung als sicher vorhanden festgestellt werden konnte. Es sind daher in der Abb. 7 auch die Verbrennungswärmen der Träger (Zr 129 +); Ta 97 ; Cr 96,3; Mo 71,4; W 65,7; Fe 65,1; Ni 58,4; Cu 41,0; Pd 20,4; Pt 5 ++); Au - 4,1 Cal/g-At. O) mit eingetragen.

Ein Vergleich der so sich ergebenden Kurve mit derjenigen der Austrittsarbeit läßt nun erkennen, daß ein ganz allgemein gültiger Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen nicht besteht.

+) Eigentlich hätten die Verbrennungswärmen bei den hier herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen miteinander verglichen werden müssen (vgl. z.B. Kroll [16]), indessen stellte es sich heraus, daß auch zwischen den aus den Tabellen [17]) zu entnehmenden Werten und der Austrittsarbeit eine Beziehung besteht.

++) Diese Verbrennungswärme wurde aus der geringen Affinität des Platins zu Sauerstoff, die dieses Metall mit Gold und Silber (V.W. = 7,0 Cal/g - At. O) gemein hat [18]), geschätzt.

Wohl aber stellt man einen solchen Zusammenhang in dem Gebiete fest, das alle rechts von Ni stehenden Metalle (Pd, Pt, Cu, Au) enthält. Bei diesen Metallen nimmt nämlich die Austrittsarbeit mit abnehmender Verbrennungswärme zu. Auch bei den links von Ni stehenden Metallen (Zr, Ta, Cr, Mo, W, Fe) ist deutlich ein Zusammenhang zwischen Austrittsarbeit und Verbrennungswärme festzustellen, wenn man zunächst die hohen Werte bei Fe und Cr nicht berücksichtigt. Bei diesen Trägern nimmt aber die Austrittsarbeit mit abnehmender Verbrennungswärme nicht zu, sondern ebenfalls ab. Die Ursachen für diese verschiedenartige Einwirkung der Träger auf die Austrittsarbeit von Oxydkathoden sollen im folgenden geklärt werden.

1. Au, Cu, Ni, Pd und Pt

Was zunächst die erste Gruppe der Metalle anbelangt, so erkennt man aus Tabelle 2, daß die nach der Emissionshöhe geordnete Reihenfolge der Träger unabhängig von der Pastenart wäre, wenn Cu W 40 vor Pd W 40 stehen würde. Nun stellte es sich bei den Messungen heraus, daß die Emission der Kupferkathoden während des Formierens bereits nach kurzer Zeit unter den höchsten Wert fiel und am Schluß der Formierung, die zur Erzielung einer hinreichenden Konstanz des Sättigungsstromes nötig war, nur etwa das 0,83-fache des höchsten Emissionswertes betrug. Eine Berücksichtigung dieses Emissionsabfalls bei der Berechnung von φ zeigt, daß in der Tat die Austrittsarbeit von Cu W 40 nicht größer ist als die von Pd W 40, und daß somit der Träger unabhängig von der Pastenart die Emission beeinflußt. Wie bereits erwähnt, beruht dieser Einfluß auf der Wirkung der Kernverbrennungswärme, die eine um so größere Emission hervorruft, je größer sie ist.

Wenn damit auch die Emission und die Verbrennungswärme des Trägers in Zusammenhang gebracht worden sind, so bereitet die Erklärung gewisser Einzelheiten doch noch Schwierigkeiten. Beispielsweise bleibt es zunächst unverständlich, warum die Emission der Kupferkernkathoden, wie bereits erwähnt, während des Formierens verhältnismäßig schnell abfällt und nur schwer konstant wird, so daß trotz der großen Unterschiede in den Verbrennungswärmen die Unterschiede zwischen den effektiven Austrittsarbeiten von Pd W 40 und Cu W 40 fast unmerklich sind. Weiterhin wäre noch die Frage zu klären, warum Pt W 40 eine um 0,08 Volt höhere Austrittsarbeit hat als Pd W 40, während die Emissionskonstanten von Pt F 60 und Pd F 60 übereinstimmen, und schließlich bleibt noch eine Eigenschaft der Goldkernkathoden vollkommen unerklärlich, die dazu zwang, φ bei diesen Kathoden nur nach der Glühaktivierung anzugeben. Diese Eigenschaft bestand nämlich darin, daß die Emission der Goldkernkathoden durch Formierung um mehrere Potenzen abfiel.

Im folgenden soll nun durch weitere Untersuchungen festgestellt werden, welche Einflüsse außer der Reduktionswirkung des Trägers die effektiven Austrittsarbeiten der Kathoden bestimmen.

Eine Beeinflussung der Erdalkalimetallüberschußmenge kann bei den hier untersuchten Kathoden außer durch die Reduktion des Trägers durch die Verdampfung, Diffusion oder Dissoziation der hierbei entstandenen Reaktionsprodukte erfolgen und weiterhin durch die Verdampfung des Trägers und dessen Neigung zur Legie-

rungsbildung mit den Erdalkalimetallen. Durch sehr eingehende mikroskopische und chemische Untersuchungen konnten zunächst bei keiner dieser Kathoden Reaktionsprodukte des Trägers mit den Erdalkalioxyden, wie etwa Nickelite, Kuprate oder Platinate, die z.B. Arnold [19] bei eingebrannten Kathoden festgestellt hatte, nachgewiesen werden. Mit Ausnahme von Goldkernkathoden, die weiter unten noch eingehender besprochen werden, war die Emissionspaste in allen Fällen von der äußeren Oberfläche bis zum Träger vollkommen weiß, wie z.B. die Bilder (1), (2) und (3) auf Tafel II zeigen.

Auch Verfärbungen der Träger, die auf eine Kernoxydbildung hinweisen könnten, wurden nicht gefunden, wohl aber wurde bei allen Kathoden eine Kernaufrauhung dort festgestellt, wo der Träger mit Paste bedeckt gewesen war (vgl. die Bilder (1), (5), (6), (7) und (8) auf Tafel II, wo rechts der Kernangriff deutlich zu sehen ist). Die Tatsache, daß diese Aufrauhung bei Ni-, Cu- und Pd-Trägern stets gleich aussah, gleichgültig, ob die Kathoden nur geglüht oder auch formiert worden waren, daß dagegen bei Pt- und insbesondere bei Au-Trägern unterschiedliche Kernaufrauhungen beim Glühen und Formieren auftraten, wies darauf hin, daß diese Aufrauhungen durch zwei Einflüsse bedingt waren, nämlich durch die reduzierende Wirkung des Trägers und durch die Legierungsbildung zwischen Träger und Erdalkalimetall. Bei Ni, Cu und Pd überwog offenbar die Reduktionswirkung, da bei diesen Trägern keinerlei Einfluß des Formierstromes auf die Kernaufrauhung vorhanden war, bei Pt und Au dagegen überwog die Legierungsbildung, da nach der Formierung, bei der eine Wanderung von Erdalkalimetall zum Kern stattfindet, die Kernaufrauhung stärker war als nach der Glühaktivierung. Besonders deutlich trat das bei Goldkernkathoden hervor, bei denen die Paste durch Verdampfung der Gold-Erdalkalimetall-Legierung während der Formierung vollkommen braun wurde und an der Pastenoberfläche Gold-Erdalkalimetall-Kügelchen sichtbar wurden (vgl. die Bilder (6) auf den Tafeln I und II).

Eine weitere Folge dieser Verdampfung war das Auftreten starker Oberflächenfelder, die es unmöglich machten, von formierten Goldkernkathoden mit einem Elektronenmikroskop +), das bei Abwesenheit starker Oberflächenfelder durchaus mittenscharfe Bilder lieferte, scharfe Abbildungen herzustellen (vgl. Abb. (4), (5), (6) und (7) auf Tafel IV). Wegen dieses Befundes wurden bei Goldkernkathoden die Emissionskonstanten nur nach der Glühaktivierung gemessen.

Es ist nun möglich, den oben erwähnten Emissionsabfall beim Formieren von Kupferkernkathoden ähnlich zu erklären wie den beim Formieren von Goldkernkathoden, nämlich durch eine Verdampfung von Kupfer-Erdalkalimetall. Es konnte nämlich gezeigt werden, daß diese Emission bei stark besprühten Kupferkernkathoden, deren Oberflächentemperatur bei der Aktivierung wie bei den dünn besprühten 950 °C betrug, innerhalb kurzer Zeit um etwa eine Potenz abfiel, während gleich stark besprühte Nickelträger diese Erscheinung nicht aufwiesen. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß bei der dicken Schicht der Träger wegen des Temperaturabfalls in der Schicht eine höhere Temperatur erhält als bei der dünnen

---

+) Es wurde hierbei das von Heinze und Wagener [20] beschriebene Elektronenmikroskop verwendet.

Schicht und daß dadurch in stärkerem Maße Kupfer-Erdalkalimetall verdampft. Diese stärkere Verdampfung bewirkt eine stärkere Auflockerung der Schicht, wie in Abb. 3 auf Tafel II deutlich zu erkennen ist, und eine Verminderung des stöchiometrisch überschüssigen Erdalkalimetalls, wodurch die verhältnismäßig hohe Austrittsarbeit von 1,43 Volt für Cu F 150 (s. Tab. 2) verständlich wird.

Nunmehr wird auch verständlich, warum die Austrittsarbeit von Pt W 40 verhältnismäßig viel größer ist als die von Pd W 40, obwohl die Austrittsarbeiten der entsprechenden F 60-Kathoden übereinstimmen. Für diese Eigentümlichkeit des Platinträgers sind sowohl seine Neigung zur Legierungsbildung mit den Erdalkalimetallen, die auch bereits von anderen Verfassern erwähnt wurde [21], als auch seine niedrige Verbrennungswärme verantwortlich zu machen, die beide bewirkten, daß der Erdalkalimetallüberschuß der Platinkernkathoden auch bei der Formierung nicht die Größe wie bei Nikkelkernkathoden erreichte. Dadurch wurden bei diesen Kathoden die Streuungen der Emissionswerte sehr groß und die erwähnte Diskrepanz in den Austrittsarbeitswerten verständlich.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß auch versucht wurde, den Angriff des Trägers durch Untersuchung von Schliffen +) zu klären. Bei Nickelträgern zeigte sich dabei ein starker, den Korngrenzen entlanggehender Angriff, während bei Kupfer nur runde Cu_2O-Stellen und Löcher im Schliff als Besonderheiten hervortraten (vgl. die Bilder (1) und (2) auf Tafel IV). Das unterschiedliche Aussehen dieser Kernoxydationen erklärt sich dadurch, daß der Dissoziationsdruck von NiO bei 950 °C $3 \cdot 10^{-6}$ Torr [22] und der von Cu_2O nur $3 \cdot 10^{-4}$ Torr [23] beträgt, so daß bei der hohen Sauggeschwindigkeit der verwendeten Stahldiffusionspumpen, die einen Grenzdruck von etwa 10^{-6} Torr besitzen, der Sauerstoff bei Nickel viel länger einwirken wird als bei Kupfer. Bei Palladium zeigte der Schliff nur einen ganz geringen Korngrenzenangriff, während ein solcher Angriff erwartungsgemäß bei Platin und Gold überhaupt nicht auftrat.

2. Cr, Fe, Mo, Ta, W und Zr

Es sollen nun die links von Nickel stehenden Träger behandelt werden, bei denen, abgesehen von den Maxima bei Cr und Fe, die Kurven der Austrittsarbeit und der Kernverbrennungswärme gleichsinnig verlaufen. Nach den vorhin gemachten Ausführungen müssen also bei diesen Metallen Einflüsse wirksam sein, welche trotz der durch die höhere Verbrennungswärme hervorgerufenen stärkeren Reduktion des Erdalkalioxydes die Menge des überschüssigen Erdalkalimetalls verringern. Solche Einflüsse konnten in der Tat durch eingehende mikroskopische und chemische Untersuchungen festgestellt werden.

Es ergab sich nämlich, daß der Träger in allen Fällen chemisch angegriffen worden war. Chrom war zu Cr_2O_3 oxydiert, und zwischen Kern und Paste hatte sich eine bräunliche Zwischenschicht gebildet (vgl. Bild (4) auf Tafel II, das deutlich die Schichten im Schnitt erkennen läßt), die im wesentlichen aus Erdalkali-

+) Die Anfertigung der Schliffe verdanke ich der metallkundlichen Abteilung des Telefunken-Röhrenwerkes Berlin.

metall - Cr (III) - O - Präparaten ("Chromiten") bestand. Bei Eisenkernkathoden wurden ungebundene Eisenoxyde nicht festgestellt, wohl aber in Form von bräunlichen Erdalkalimetall - Fe (III) - O - Präparaten ("Ferriten") gebundenes Fe_2O_3 (vgl. Bild (5) auf Tafel II). Bei Wolfram trat nur stellenweise eine dünne graue Zwischenschicht aus Wolframaten auf und bei Molybdän konnten neben Molybdaten auch niedere Molybdänoxyde festgestellt werden. Bei Tantal bestand die Zwischenschicht, die in Bild (4) auf Tafel III rechts deutlich zu erkennen ist, aus einem niederen Oxyd (wahrscheinlich Ta_2O_4) und bei Zirkon wahrscheinlich aus ZrO_2 mit eingelagertem Zr. Während die Zwischenschichten bei Chrom- und Eisenkernkathoden tief in die Erdalkalioxydschicht hineindiffundiert waren, hafteten sie bei allen anderen Kathoden fest am Kern.

Eine nähere Untersuchung des Kernangriffs mit Hilfe von Schliffbildern schlug fehl, da einige Präparate (W und Mo) zu porös waren (vgl. Bild (3) auf Tafel III) und andere (Cr und Zr) zu spröde. Die Sprödigkeit des Chromkerns beruhte auf der starken Oxydation der Chromschicht, die schon im unbearbeiteten Zustande verhältnismäßig spröde war, denn sie wurde bei der Schliffherstellung rissig (vgl. Bild (3) auf Tafel IV). Die durch die Oxydation bewirkte Rißbildung des Chromkerns bei der Bearbeitung auf der Pumpe ersieht man deutlich aus Bild (2) auf Tafel III. Die Sprödigkeit des Zr ist auf eine Okklusion von Sauerstoff während des Pumpens zurückzuführen [24].

Da also bei allen diesen Trägern im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Metallen die Bildung von Zwischenschichten stattfand, wird man die Ursache für die verminderte Emission in dem Auftreten solcher Schichten zu suchen haben. Es ist leicht vorstellbar, daß durch die Zwischenschichten die Erdalkalioxydschicht von dem Kern getrennt und dadurch dessen Reduktionswirkung, die nun nur noch eine mittelbare ist, verringert wird. Es ist zu erwarten, daß diese "Schutzwirkung" um so größer ist, d.h. die Kernverbrennungswärme einen um so geringeren Einfluß auf die Menge des überschüssigen Erdalkalimetalls ausübt, je stärker die teilweise bereits bei der Karbonatumwandlung entstehende Zwischenschicht ist. Damit wäre für alle hier betrachteten Kathoden ein derartiger Zusammenhang zwischen Kernverbrennungswärme und Austrittsarbeit zu erwarten, daß mit wachsender Verbrennungswärme auch die Austrittsarbeit größer wird. In der Tat ist das bei W, Mo, Ta und Zr auch der Fall, denn für W beträgt die Verbrennungswärme 65,7, für Mo 71,4, für Ta 97 und für Zr 129 Cal/g-At. O, während die Austrittsarbeiten die Werte 1,36; 1,40; 1,48 und 1,48 Volt besitzen. Die Austrittsarbeiten von Cr F 60 und Fe F 60 fügen sich jedoch nicht dieser Reihenfolge ein, denn die entsprechenden Werte dieser Kathoden sind 96,3 bzw. 65,1 Cal/g-At. O und 1,54 bzw. 1,83 Volt. Die Austrittsarbeiten dieser Kathoden liegen also unverhältnismäßig hoch. Als Grund hierfür könnte man zunächst an die mikroskopisch festgestellte starke Diffusion der Chromit- und Ferritschicht in die Erdalkalioxydschicht denken, durch welche große Erdalkalioxyd- und -metallmengen gebunden werden, wie sich ja überhaupt der Einfluß der Zwischenschichten aller Kathoden nicht nur auf eine Abschwächung der reduzierenden Wirkung des Kerns beschränkt, sondern sich darüber hinaus auf die Oxydation freien Erdalkalimetalls erstreckt.

Aber auch hiermit allein kann die Wirkung der Zwischenschichten bei diesen beiden Trägern noch nicht erschöpft sein, denn es ist nicht einzusehen, daß die dünnere Ferritschicht einen der größeren Austrittsarbeit entsprechenden stärkeren Verlust an Erdalkalimetallüberschuß hervorrufen soll als die dickere Chromitschicht. In der Tat konnte auf indirektem Wege, indem der Emissionsverlauf einer Hilfskathode bei gleichzeitiger Erhitzung einer auf O_2-Abgabe zu prüfenden Kathode verfolgt wurde, bei Eisenkernkathoden eine wesentlich stärkere O_2-Abgabe nachgewiesen werden als bei Nickelkernkathoden, während das bei Chromkernkathoden und allen anderen untersuchten Kathoden nicht der Fall war.

In Abb. 8 sind die Meßergebnisse mit Nickel- und Eisenkernkathoden wiedergegeben. Es ist der Sättigungsstrom der Hilfskathode über der Meßzeit aufgetragen, nach 65 min wurde die auf O_2-Abgabe zu prüfende Kathode ("2. Kath.") eingeschaltet und bei etwa 1300 °K 65 min lang gebrannt. Danach wurde die Prüfkathode wieder ausgeschaltet. Der Kurvenverlauf zeigt nun bei beiden Kathodenarten kurz nach dem Einschalten einen Anstieg; während aber dann bei Nickelkernkathoden der Sättigungsstrom einem konstanten Endwert zustrebt, fällt er bei Eisenkernkathoden stetig ab. Im Endzustand liegt er bei Eisenkernkathoden etwa um das Zehnfache tiefer als bei Nickelkernkathoden. Dieser Abfall des Sättigungsstromes der Hilfskathode kann nur durch die "vergiftende" Wirkung größerer O_2-Mengen erklärt werden, die aus der Zwischenschicht der Eisenkernkathoden infolge einer thermischen Dissoziation der Ferrite entstehen. Diese Dissoziation ist wahrscheinlich auf diejenige des Fe_2O_3-Bestandteiles der Ferrite zurückzuführen (Dissoziationsdruck von Fe_2O_3 bei 1300 °K $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ - $5{,}3 \cdot 10^{-2}$ Torr [25]).

Außer der Feststellung der Ferritdissoziation, durch welche die starke Rißbildung der Erdalkalioxydschicht von Eisenkernkathoden (vgl. die Bilder (3) und (5) auf Tafel I) ihre Erklärung findet, ergibt sich aus Abb. 8 noch ein bemerkenswerter Zusammenhang zwischen O_2-Druck und Emission von Oxydkathoden. Aus der Tatsache, daß der Sättigungsstrom der Hilfskathoden beim Einschalten der Prüfkathoden zunächst ansteigt und bei Eisenkernkathoden erst nach einiger Zeit abfällt, während er bei Nickelkernkathoden einem stabilen Endwert zustrebt, ist zu schließen, daß geringe O_2-Mengen den durch Stromdurchgang verursachten Emissionsabfall (in den ersten 65 min) zu kompensieren vermögen +). Drei Größen sind es demnach, die den Ordnungszustand einer Oxydkathode beeinflussen: die Temperatur, der Querstrom (das angelegte elektrische Feld) und der O_2-Druck unmittelbar über der Kathode. Was diesen O_2-Druck anbelangt, so erkennt man aus Abb. 8, daß zur höchsten Emission ein optimaler O_2-Druck gehört. Ist der O_2-Druck zu klein, so liegt die Emission ebenso unter dem höchsten erreichbaren Wert wie bei zu hohem Druck. Es läßt sich aus den bisher vorliegenden Messungen noch nicht entscheiden, ob die Erdalkalimetall- und O_2-Mengen im optimalen Ordnungszustand nur in

+) Daß der erwähnte Anstieg nicht auf eine Verdampfung von Erdalkalimetall aus den Prüfkathoden oder auf eine zusätzliche Erwärmung der Hilfskathoden durch die Prüfkathoden zurückgeführt werden konnte, dafür sorgte der abgeschirmte und von den Hilfskathoden genügend weit entfernte Aufbau der Prüfkathoden.

ionisierter Form eingebaut oder auch z. T. in neutraler Form durch van der Waalssche Kräfte angebaut sind. Der in Abschnitt III, A festgestellte lineare Zusammenhang zwischen den Richardsonkonstanten ließe sich durch beide Bindungsarten erklären. Der Emissionsmechanismus würde hiernach im wesentlichen nicht im Sinne de Boers [26] verlaufen, indem die Valenzelektronen der von der Oberfläche adsorbierten Erdalkalimetalle allein den Elektronenstrom verursachen, sondern im Sinne von Becker und Sears [27] sowie von Schottky [28], indem die freien Leitungselektronen des oxydischen Metallüberschußhalbleiters den Elektronenstrom hervorrufen, dessen Größe wesentlich von dem vom Ordnungszustand abhängenden Potentialsprung an der Oxydoberfläche beeinflußt wird.

Der Unterschied in den O_2-Abgaben der Chrom- und Eisenkernkathoden wird besonders deutlich bei dicken Schichten bemerkbar, Cr F 150 hat nämlich eine effektive Austrittsarbeit von 1,36 und Fe F 150 eine solche von 1,74 V. Vergleicht man diese Werte mit denen der F 60-Schichten (1,54 V bzw. 1,83 V), so erkennt man deutlich, daß die Zwischenschichten bei Chromkernkathoden nur örtlich wirken, so daß bei dicken Schichten eine zur Erdalkalimetallerzeugung hinreichend große nicht "vergiftete" Halbleiterschicht übrigbleibt, daß sie dagegen bei Eisenkernkathoden den Erdalkalimetallüberschuß des ganzen Halbleiters beeinflussen. Daß der starke Unterschied zwischen den Austrittsarbeiten der Eisenkernkathoden und der Nickelkernkathoden nicht etwa durch einen sehr hohen Querwiderstand der Schicht hervorgerufen sein konnte, ergab sich daraus, daß der Sättigungsstrom bei allen Kathoden gleich stark geneigt war. Dies hätte aber nicht der Fall sein dürfen, wenn der ganze erwähnte Austrittsarbeitsunterschied von dem Querwiderstandsunterschied verursacht worden wäre.

Während also bei Chrom und Eisen wegen des großen Einflusses der Diffusion und Dissoziation der Zwischenschichten keine Einwirkung des Querwiderstandes auf die effektive Austrittsarbeit festgestellt werden konnte, wies bei Molybdänkernkathoden die verhältnismäßig hohe Austrittsarbeit von Mo F 150 auf den Einfluß eines hohen Querwiderstandes hin. In der Tat fand Jander [29] für Molybdate (und auch für Wolframate) bei 600° K spezifische Widerstände von etwa 10^9 Ohm·cm, während aus eigenen orientierenden Messungen für F 60-Schichten und aus Messungen von Meyer und Schmidt [30] für BaO spezifische Widerstände von etwa 10^3 Ohm·cm gefunden wurden, so daß bei Molybdän- und auch bei Wolframkernkathoden die Querwiderstände auch durch nur dünne Zwischenschichten erheblich vergrößert werden können. Bei den außerordentlich dünnen, stellenweise überhaupt nicht nachweisbaren Zwischenschichten der Wolframkernkathoden ist dieser Einfluß naturgemäß nur sehr gering, bei den Molybdänkernkathoden dagegen ist er besonders bei den Kathoden mit dicken Schichten, deren Träger bei gleicher Oxydoberflächentemperatur heißer und deren Zwischenschichten infolgedessen auch stärker sind als die der dünn besprühten Kathoden, von merkbarem Einfluß.

C. Austrittsarbeit, Verbrennungswärme und Dissoziationsdruck

Im vorhergehenden wurde gezeigt, daß der Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit der untersuchten Oxydkathoden und der Kernverbrennungswärme wesentlich durch das Auftreten von Zwischen-

schichten aus Reaktionsprodukten des Kernmetalls und der Erdalkalioxyde beeinflußt wird. Es soll nun noch festgestellt werden, welche Größen für das Entstehen solcher Zwischenschichten maßgebend sind.

Wenn man zunächst von einer Verdampfung der Reaktionsprodukte, die bei keinem der hier untersuchten Träger beobachtet werden konnte, absieht, so ist offenbar die Existenz einer Zwischenschicht von dem Unterschied zwischen dem Dissoziationsdruck der Reaktionsprodukte und dem unmittelbar über der auf Aktiviertemperatur erhitzten Kathode vorhandenen Restgasdruck abhängig. Als untere Grenze für den Restgasdruck wird man bei guter Entgasung aller Röhrenteile und geeignetem Getterwerkstoff einen Grenzdruck von 10^{-6} - 10^{-7} Torr (entsprechend dem Endvakuum der Diffusionspumpe von weniger als 10^{-6} Torr) annehmen können. Zwischenschichten werden dann auftreten können, wenn der Dissoziationsdruck der Reaktionsprodukte kleiner ist als dieser Grenzdruck.

In welchem Maße bei vorgegebenem Dissoziationsdruck derartige Zwischenschichten entstehen, hängt weiterhin noch von der Kernverbrennungswärme ab. Diese bestimmt nämlich offenbar die Bildungsgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte, also insbesondere der Kernoxyde. Demnach werden nur dann keine Zwischenschichten merklicher Dicke auftreten, wenn die von der Differenz zwischen Dissoziations- und Grenzdruck abhängige Zersetzungsgeschwindigkeit dieser Produkte größer ist als die Bildungsgeschwindigkeit. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Adsorptionsfähigkeit und -geschwindigkeit des Getters groß genug sind, um trotz der Zersetzung, die bei Dissoziationsdrucken auftritt, welche größer als der Grenzdruck sind, diesen Grenzdruck aufrechtzuerhalten. Denn andernfalls wird durch die Verschlechterung des Vakuums außer einer Vernichtung von Emissionszentren die Zersetzungsgeschwindigkeit der Zwischenschicht verkleinert und der Gleichgewichtszustand zwischen Zersetzungs- und Bildungsgeschwindigkeit möglicherweise derart gestört, daß trotz des hohen Dissoziationsdruckes die Reaktionsprodukte existieren können.

Auf Grund dieser Ausführungen läßt sich nun die in Abb. 7 wiedergegebene Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Art des Trägers durch die bei den verschiedenen Metallen unterschiedlichen Werte der Kernverbrennungswärme und des Dissoziationsdruckes im Vergleich zum Grenzdruck verstehen. Bei den rechts von Nickel stehenden Metallen Pd, Pt, Cu und Au ist ebenso wie bei Nikkel selbst der Dissoziationsdruck der Trägeroxyde größer als der Grenzdruck +). Die bei diesen Trägern entstehenden Reaktionsprodukte müssen also wieder zerfallen, und aus der Tatsache, daß eine Vakuumverschlechterung nicht festgestellt wurde, folgt, daß die Bildungsgeschwindigkeit kleiner ist als die Zersetzungsgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte und daß das Getter den Grenzdruck aufrechtzuerhalten vermag. Bei diesen Metallen kann also die Reduktionswirkung des Trägers voll zur Geltung kommen, und der spiegelbildlich gleiche Gang der Austrittsarbeit und der Verbrennungswärme in Abb. 7 für alle Träger rechts von Nickel wird verständlich.

+) Bei 950° C beträgt der Dissoziationsdruck von NiO $3 \cdot 10^{-6}$ Torr [22], von Cu_2O $3 \cdot 10^{-4}$ Torr [23], von PdO ist er > 200 Torr [31], von PtO > 760 Torr [32] und von Au_2O_3 sowie allen übrigen Goldoxyden $\gg$ 760 Torr [33].

Bei den links von Nickel stehenden Trägern W, Mo, Cr, Ta und Zr (Fe werde zunächst ausgenommen) ist dagegen der Dissoziationsdruck kleiner als der Grenzdruck +), und die Reaktionsprodukte müssen sich daher in Zwischenschichten ablagern, deren Dicke von der Größe der Kernverbrennungswärme abhängen wird. Da diese Reaktionsprodukte mit zunehmender Menge, wie bereits erwähnt, die Austrittsarbeit in allen Fällen aus verschiedenen Gründen vergrößern, wird der gleichsinnige Gang zwischen Austrittsarbeit und Kernverbrennungswärme bei diesen Trägern ebenfalls verständlich.

Bei Eisen schließlich erklärt sich die hohe Austrittsarbeit dadurch, daß der hohe Zersetzungsdruck des Fe_2O_3 (bei 950° C $3 \cdot 10^{-3}$ - $8 \cdot 10^{-5}$ Torr [25]) in Verbindung mit der Verbrennungswärme, die fast ebenso groß ist wie die von Wolfram (65,1 bei Fe und 65,7 Cal/g-At. O bei W), eine so starke Dissoziation der Ferrite bewirkt, daß der Grenzdruck von 10^{-6} - 10^{-7} Torr vom Getter nicht aufrechterhalten werden kann. Die Folge davon ist eine Oxydation von Emissionszentren ("Vergiftung" der Kathode) und weiterhin die Bildung einer Zwischenschicht.

Zu diesen Wirkungen von Dissoziationsdruck und Kernverbrennungswärme treten nun noch diejenigen der Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte (Cr, Fe), der Verdampfungsgeschwindigkeit des Trägerwerkstoffes (Cu, Pt, Au) und u.U. auch des Querwiderstandes der Reaktionsprodukte (Mo). Infolgedessen wird die Austrittsarbeit, wie Abb. 7 deutlich zeigt, von der Kernverbrennungswärme und dem Dissoziationsdruck der Kernoxyde nur in großen Umrissen bestimmt.

Aus alledem folgt, daß es optimale Werte für die Kernverbrennungswärme und den Dissoziationsdruck geben muß, die einerseits eine möglichst große reduzierende Wirkung des Trägers hervorrufen und andererseits sowohl eine Bildung von Zwischenschichten wie auch eine Vakuumverschlechterung verhindern.

Während nun für den optimalen Dissoziationsdruck der Grenzdruck eine untere Grenze angibt, läßt sich von vornherein für die optimale Kernverbrennungswärme eine solche Zahlenangabe nicht machen. Aus dem Experiment (vgl. Abb. 7) geht jedoch hervor, daß sie nicht unter derjenigen des Nickels liegen kann und daß sie vermutlich auch nicht wesentlich höher liegen wird, da mit wachsender Verbrennungswärme der Dissoziationsdruck des entstehenden Oxydes zur Vermeidung von Zwischenschichten ebenfalls immer größer werden muß und damit, wie bei Eisen, die Gefahr der Vakuumverschlechterung entsteht.

+) Bei 950° C ist der Dissoziationsdruck von WO_3 (und auch der niedrigen Wolframoxyde) $< 10^{-11}$ Torr [34] und der von $Cr_2O_3 < 10^{-19}$ Torr [35]. Die Zersetzungsdrucke der Mo-, Ta- und Zr-Oxyde sind zwar nicht bekannt, indessen konnte bei diesen Reaktionsprodukten auch durch tagelanges Glühen im höchsten Vakuum kein Schwund und auch keine Vakuumverschlechterung festgestellt werden, so daß die Dissoziationsdrucke dieser Oxyde sicher unterhalb des Grenzdruckes liegen.

Schließlich soll noch der oben zunächst ausgeschlossene Fall einer merklichen Verdampfung der Reaktionsprodukte einer kurzen Betrachtung unterzogen werden. Eine solche Verdampfung könnte auch bei sehr niedrigem Dissoziationsdruck der Reaktionsprodukte eine Ausbildung von Zwischenschichten verhindern, so daß also ein Träger, der nach den obigen Darlegungen wegen großer Kernverbrennungswärme und niedrigem Dissoziationsdruck Zwischenschichten bilden müßte, von solchen Schichten frei bleibt und darum u. U. wegen seiner größeren reduzierenden Wirkung eine niedrigere Austrittsarbeit der Oxydkathode hervorruft als ein Nickelträger. Naturgemäß werden hierbei auch mögliche Reaktionen der verdampfenden Substanzen mit dem Erdalkalimetall oder -oxyd und mögliche Vakuumveränderungen eine bedeutende Rolle spielen.

Zusammenfassung

1. Es wird die Beeinflussung der Elektronenemission von Oxydkathoden, deren Oxydschicht durch Zersetzung eines aus $BaCO_3$, $SrCO_3$ und $CaCO_3$ bestehenden Gemisches hergestellt wird, durch das Trägermetall untersucht. Als Träger werden Hülsen bzw. Bänder aus Au, Cr, Cu, Fe, Ni, Mo, Pd, Pt, Ta, W und Zr verwendet.

2. Es wird die zur Erreichung des höchsten Emissionswertes angewendete Aktivierbehandlung beschrieben.

3. Mit den so behandelten Kathoden wird die Abhängigkeit des höchsten Emissionswertes von der Temperatur ermittelt. Das dabei angewandte Verfahren wird beschrieben.

4. Aus den Messungen ergibt sich, daß die Konstanten γ und (A·O) der Richardsonschen Gleichung bei allen Trägern durch eine lineare Beziehung verknüpft sind.

5. Es wird festgestellt, daß sich alle diese geraden Linien in einem Punkte schneiden und daß infolgedessen die Emissionsfähigkeit einer jeden Kathode durch eine einzige Emissionskonstante gekennzeichnet werden kann. Auf Grund dieser Tatsache wird eine einfache Bestimmungsweise der effektiven Austrittsarbeit φ mitgeteilt und angewandt.

6. Die Austrittsarbeit φ wird in Beziehung zur Kernverbrennungswärme gebracht, und es wird festgestellt, daß zwei Gruppen von Metallen zu unterscheiden sind, nämlich eine, bei der sich chemische Reaktionsprodukte zwischen Kern und Erdalkalioxydschicht ablagern, und eine andere, bei der das nicht der Fall ist. Bei den Metallen der ersten Gruppe nimmt die Austrittsarbeit mit steigender Verbrennungswärme zu, bei denen der zweiten nimmt sie mit steigender Verbrennungswärme ab.

7. Zur Deutung dieser eigentümlichen Beziehung zwischen Kernverbrennungswärme und Austrittsarbeit werden die Ergebnisse mikroskopischer und chemisoher Untersuchungen sowie die von Gasabgabeuntersuchungen der verschiedenen Kathoden herangezogen.

8. Es wird dargelegt, daß bei Abwesenheit einer Verdampfung der Reaktionsprodukte der Dissoziationsdruck im Verhältnis zum Röhrenvakuum die Entstehung von Zwischenschichten bedingt und die erwähnte Einteilung aller Träger in zwei Gruppen verursacht.

9. Es wird die experimentell gefundene Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Art des Trägermetalls in Zusammenhang mit der Kernverbrennungswärme und dem Kerndissoziationsdruck gebracht. Es wird gezeigt, daß sich der dadurch gegebenen Beziehung Nebeneinflüsse, wie die der Verdampfung des Trägers und seiner Neigung zur Legierungsbildung mit den Erdalkalimetallen sowie die der Diffusion, Dissoziation und Querwiderstände der Reaktionsprodukte, überlagern und gewisse Abänderungen des grundsätzlichen Zusammenhangs bewirken.

Die vorliegende Arbeit, für deren Genehmigung ich mich den Herren Direktoren Dr. K. M e y und Dr. M. W e t h zu großem Dank verpflichtet fühle, wurde in einem Laboratorium des Röhrenwerkes Berlin der Telefunken-Gesellschaft für drahtlose Telegraphie m.b.H. ausgeführt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für das rege Interesse an ihrem Fortgang möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Dr. W. H e i n z e meinen ganz besonderen Dank aussprechen.

Schrifttum

1) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 14 (1904), 425.

2) M. Benjamin u. H. P. Rooksby, Phil. Mag. 15 (1933), 810.

3) C. H. Prescott u. J. Morrison, J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938), 3047.

4) F. Deininger, Ann. d. Phys. 25 (1908), 285.

5) E. F. Lowry, Phys. Rev. 35 (1930), 1367.

6) W. Espe u. M. Knoll, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, Berlin 1936, 90.

7) J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, Leipzig 1937, 278.

8) N. C. Beese, Phys. Rev. 36 (1930), 1309.

9) M. Benjamin, Phil. Mag. 20 (1935), 1.

10) W. Espe u. M. Knoll, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, Berlin 1936, 277.

11) H. Rothe, Zs. f. techn. Phys. 6 (1925), 634;
G. Herrmann, Der Einfluß von nichtmetallischen Zusätzen auf die Elektronenemission einer Erdalkalioxydkathode, Diss. T.H. Berlin, 1938.

12) W. Heinze u. W. Haß, Zs. f. techn. Phys. 19 (1938), 166.

13) W. Heinze, Zs. f. Phys. 109 (1938), 459;
W. Heinze u. S. Wagener, Zs. f. Phys. 110 (1938), 164.

14) A. L. Reimann, Thermionic Emission, London 1934, 229;
B. Gysae u. S. Wagener, Zs. f. techn. Phys. 19 (1938), 264;
W. Heinze u. S. Wagener, Zs. f. Phys. 110 (1938), 164.

15) R. Suhrmann, G. Frühling, Die Naturw. 26 (1938), 108;
B. Gysae, Über die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit von Oxydkathoden, Diss. T. H. Berlin, 1938.

16) W. Knoll, Zs. anorg. u. allg. Chemie 219 (1934), 301.

17) Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, Berlin 1923 - 1936.

18) F. Ephraim, Anorganische Chemie, 1934, 393.

19) H. D. Arnold, Phys. Rev. 16 (1920), 70.

20) W. Heinze u. S. Wagener, Zs. f. techn. Phys. 17 (1936), 645.

21) A. Gehrts, Verh. d. d. phys. Ges. 15 (1931), 1047;
F. Detels, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 30 (1927), 10 u. 52;
T. P. Berdennikowa, Phys. Zs. d. Sowjetunion 2 (1932), 77.

22) Abegg, Handb. d. anorg. Chem. IV, 3. Abt., 4. T., Lief. 1, 1937, 547.

23) Gmelin-Kraut's, Handb. d. anorg. Chem. V, 1, 1909, 730; Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab., II. Bd., Berlin 1923, 1405.

24) J. D. Fast, Metallwirtsch. 17 (1938), 641.

25) Abegg, Handb. d. anorg. Chem. IV, 3. Abt., 2. T., Lief. 2, 1933, A. 462.

26) J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, Leipzig 1937, 283, 287

27) J. A. Becker u. R. W. Sears, Phys. Rev. 38 (1931), 2193.

28) W. Schottky, Naturwiss. 23 (1935), 657.

29) W. Jander, Zs. f. anorg. Chem. 192 (1930), 295.

30) W. Meyer u. A. Schmidt, Zs. f. techn. Phys. 13 (1932), 137.

31) Landolt-Börnstein. Phys.-Chem. Tab., Erg.-Bd. III, c, Berlin 1936, 2558.

32) Gmelin-Kraut's Handb. d. anorg. Chemie V, 3, 1915, 838 u. 851.

33) Gmelin-Kraut's Handb. d. anorg. Chemie V, 2, 1914, 260, 261 u. 264.

34) Gmelins Handb. d. anorg. Chemie, 54; Wolfram, 1933, 108.

35) G. Grube u. M. Flad, Zs. f. Elektrochem. 45 (1939), 835.

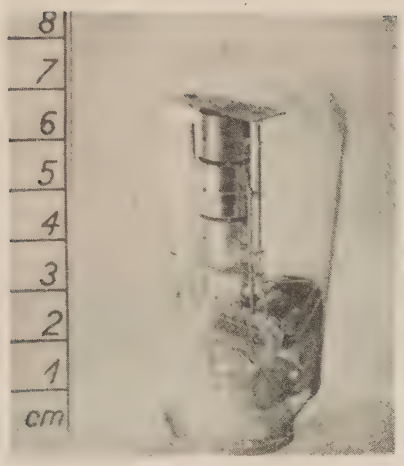


Abb. 1 a. Meßröhre mit indirekt geheizter Kathode.

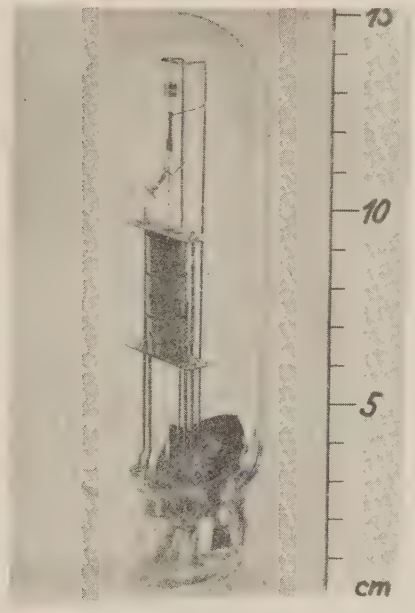
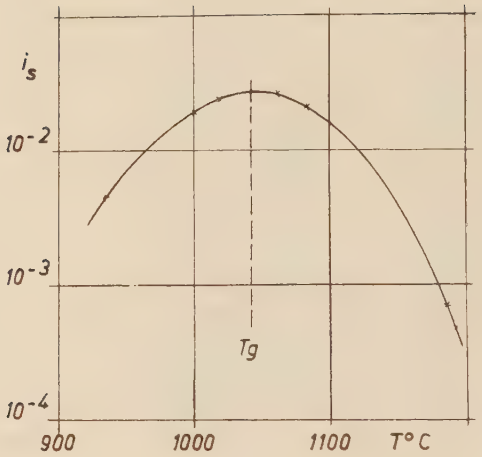


Abb. 1 b. Meßröhre mit direkt geheizter Kathode.



T_g = günstigste Aktivierungstemperatur

Abb. 2. Bestimmung der günstigsten Aktivierungstemperatur.

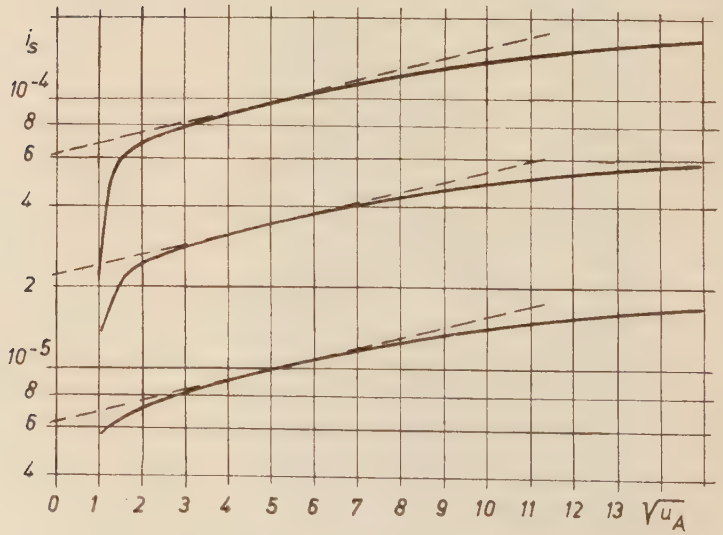


Abb. 3. Der Sättigungsstrom in Abhängigkeit von der Anodenspannung bei Oxydkathoden.

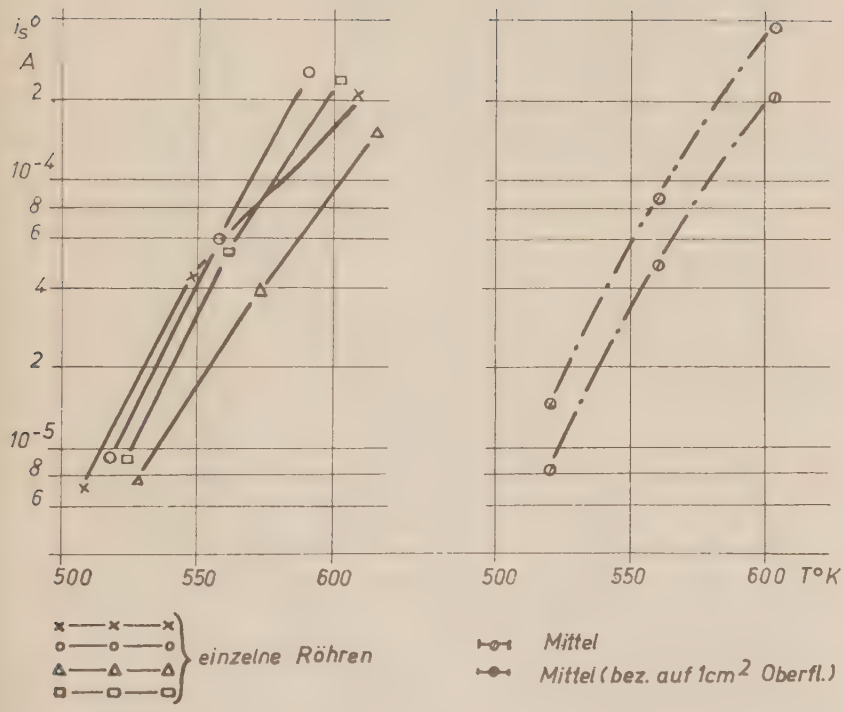


Abb. 4. Beispiele von Emissions-Temperaturabhängigkeiten von Oxydkathoden.

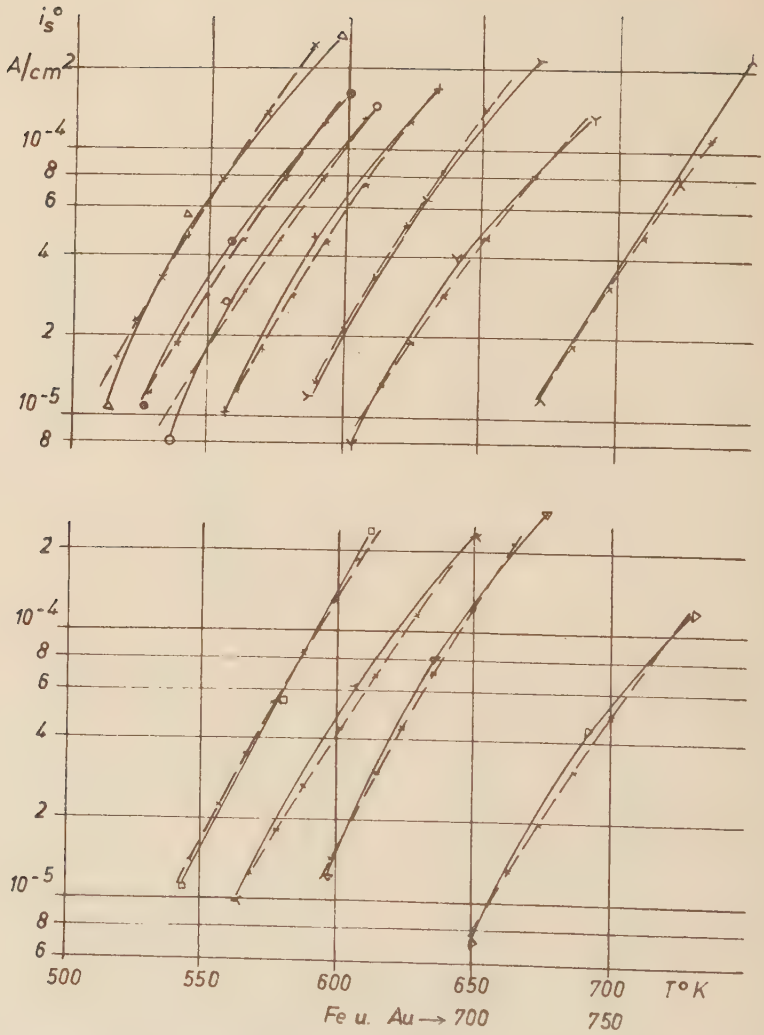


Abb. 5. Gemessene und nach der Richardsonschen Gleichung berechnete Emissions-Temperaturabhängigkeiten verschiedener Oxydkathoden.

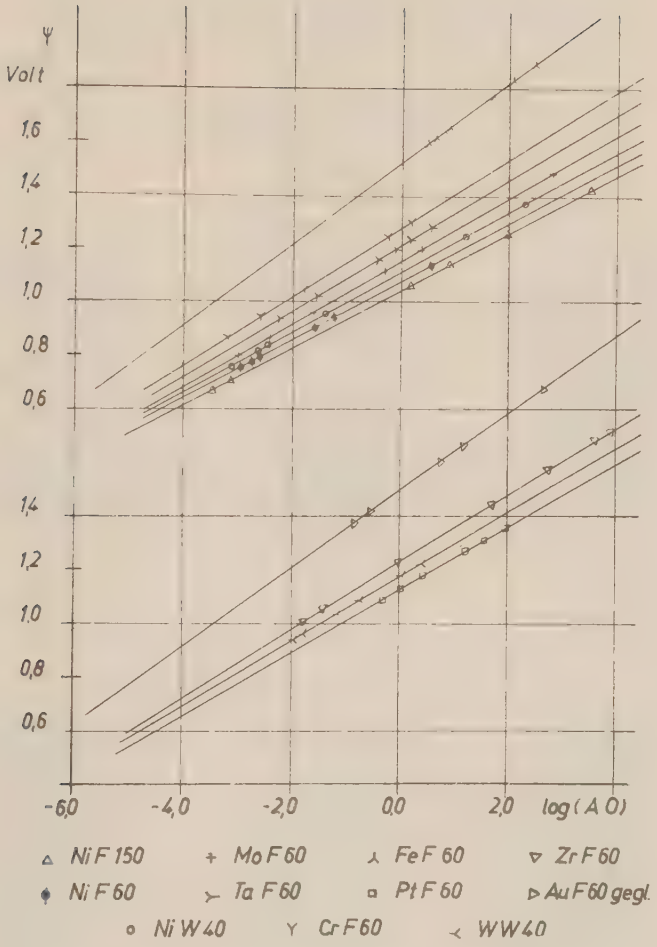


Abb. 6. Lineare Beziehung zwischen den Richardson-Konstanten verschiedener Oxydkathoden.

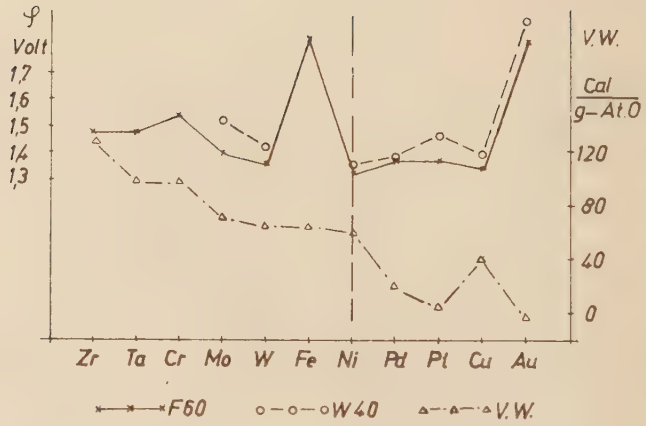


Abb. 7. Die Emissionskonstante φ von Oxydkathoden und die Kernverbrennungswärme V.W. als Funktionen des Kernwerkstoffes.

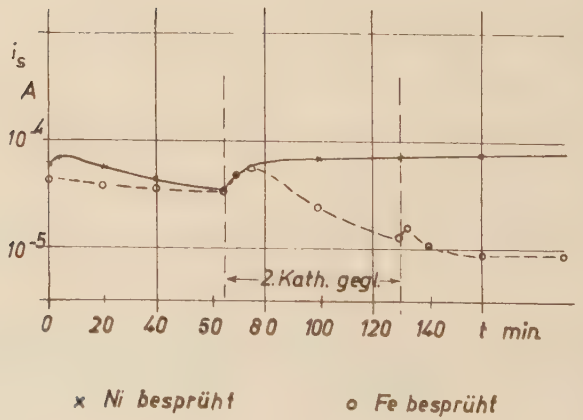


Abb. 8. Vergleich der Gasabgaben von Oxydkathoden mit Nickel- und Eisenträgern.

Lichtmikroskopaufnahmen

Oxydoberflächen

Vergr. 25x

(1)

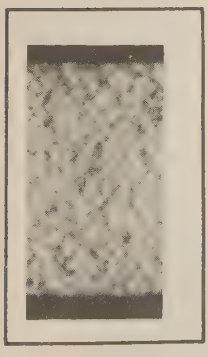
Ni W 40

(2)

Ni F 60

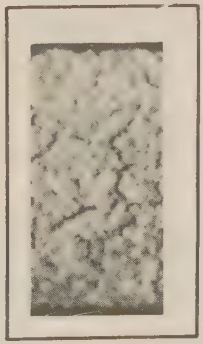
(3)

Ni F 150



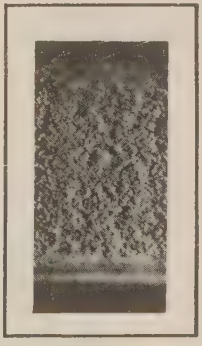
(4)

Cu F 60



(5)

Fe F 150



(6)

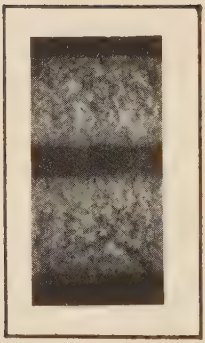
Au F 60 form.

Tafel I

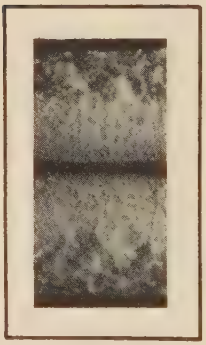
Lichtmikroskopaufnahmen

Oxydschichten

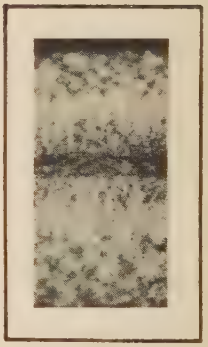
Vergr. 25x



(1)
Ni F60

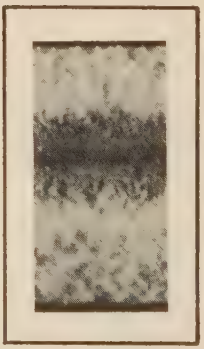


(2)
Ni F150



(3)
Cu F150

(4)
Cr F60



(5)
Fe F150

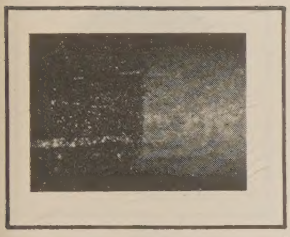
(6)
Au F60 form.

Tafel II

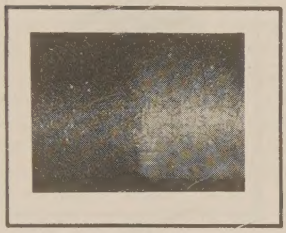
Lichtmikroskopaufnahmen

Kernoberflächen

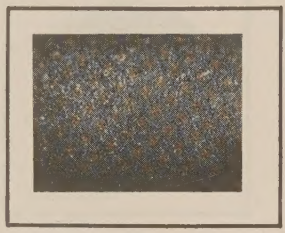
Vergr. 19 x



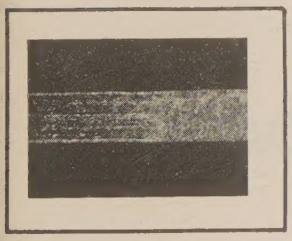
(1)
Ni F60



(2)
Cr F60

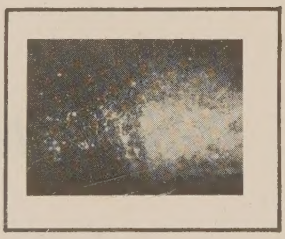


(3)
Mo F60

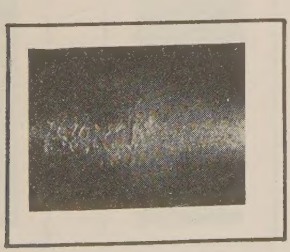


(4)
Ta F60

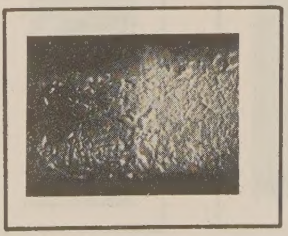
(5)
Pt F 60 gegl.



(6)
Pt F 60 form.



(7)
Au F 60 gegl.



(8)
Au F 60 form.

Tafel III

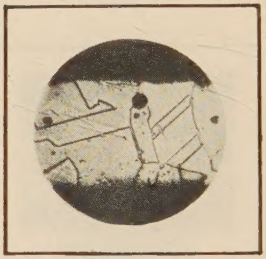
Lichtmikroskopaufnahmen

Kernschliffe

250x

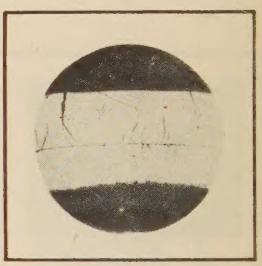
(1)
Ni F 60

200x



(2)
Cu F 60

150x

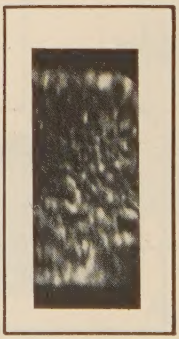


(3)
Cr auf Ni

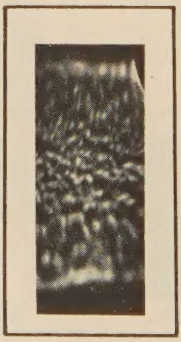
Elektronenmikroskopaufnahmen.

Vergr. 25x

(4)
Ni F 60



(5)
Cr F 60



(6)
Au F 60 gegl.

(7)
Au F 60 form.

Tafel IV

Lebenslauf

Am 29. 7. 1911 wurde ich als Sohn des Reichsbahnassistenten Otto Liebold in Stumsdorf (Kr. Bitterfeld) geboren. Von Michaelis 1917 bis Ostern 1921 besuchte ich die Vorschule der Franckeschen Stiftungen in Halle a. S., von Ostern 1921 bis Michaelis 1922 die Realschule in Schöningen und von da ab das Reformrealgymnasium in Helmstedt, wo ich Ostern 1930 die Reifeprüfung bestand.

Im S.-S. 1930 und W.-S. 1930/31 studierte ich an der Universität in Hamburg, vom S.-S. 1931 bis zum W.-S. 1933/34 an der Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin Physik, Chemie und Mathematik. Während des S.-S. 1934 war ich im Arbeitsdienst. Im W.-S. 1934/35 studierte ich wiederum an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

Im Mai 1935 trat ich als Werkstudent in das Röhrenwerk Berlin der Telefunken Gesellschaft für drahtlose Telegraphie m. b. H. ein und bin dort auch z. Z. noch als technischer Angestellter tätig.

Herstellung: V D I - V e r l a g GmbH, Berlin NW 7